

S/N unknown

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#5

Applicant: ROMER et al. Serial No.: unknown  
Filed: concurrent herewith Docket No.: 13692.3US01  
Title: METHOD AND DEVICE FOR NOZZLE-INJECTION OF GAS INTO  
MOLTEN GLASS

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EL913562741US

Date of Deposit: 31 August 2001

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By:

Name: Omesh Singh

*Omesh Singh*

COMMUNICATION REGARDING PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefit under Title 35, United States Code § 119 of foreign priority as follows:

<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>	<u>Country</u>
100 43 279.4	2 September 2000	Germany

The priority document will be furnished at a later date.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
P.O. Box 2903  
Minneapolis, Minnesota 55402-0903  
(612) 332-5300

Dated: 31 August 2001

By

*John J. Gresens*  
John J. Gresens  
Reg. No. 33,112

JJG/kjr

# LINS TRANSLATIONS

*German Intellectual Property Specialists*

9740 Oxborough Road  
Bloomington, MN 55437 USA  
Tel: 952 831 7561  
Fax: 952 831 7675

J1036 U.S. PTO

09/945385



## CERTIFICATION

I, Stanley J. Lins, residing and maintaining my place of business at the address shown above, herewith certify that the accompanying English text is a true and correct translation of the corresponding German language document:

***"Verfahren Und Vorrichtung zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze"***

I additionally attest that I have knowledge of both the German and English languages, and that I am further qualified by education, experience and vocation to issue this certification. I affirm under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is correct to the best of my information and belief.

Stanley J. Lins

Date: 29 August 2001

## Verfahren und Vorrichtung zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Behandlung von Glasschmelzen.

5 Dabei geht es insbesondere um das Eindüsen von Gas.

Glasschmelzen enthalten in hohem Maße gelöste Gase sowie Restblasen vom Einschmelzprozeß ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ). Um ein blasenfreies Produkt zu erhalten, müssen die Gase ausgetrieben werden. Man bezeichnet  
10 diesen Prozeßschritt auch als Läuterung.

Üblicherweise werden zur Läuterung chemische Substanzen zugesetzt, die sich bei Temperaturerhöhung selbst zersetzen und Gase freisetzen. Diese freigesetzten Gase haben eine Art Spülwirkung für die Schmelze, indem sie  
15 vorhandene kleine Blasen aufblähen, deren Aufstiegsgeschwindigkeit beschleunigen und beim Aufsteigen weitere, in der Schmelze noch gelöste Gase aufsammeln und auswaschen. Neben solchen chemischen Läuterungsverfahren kann man sich auch eine physikalische Läuterung durch direktes Einblasen von Gasen vorstellen.

Eine Maßnahme zum Reinigen von Glasschmelzen besteht in dem Einleiten gewisser Gase in einem sogenannten Bubbling-Prozeß. Als Bubbling-Gas kommt vor allem Sauerstoff in Form von  $\text{O}_2$  in Betracht. Dieses hat sich als besonders geeignet erwiesen, da es nach der Phase der Läuterung von  
20 der Schmelze resorbiert werden kann. Dabei nimmt die physikalische Löslichkeit für diese Gasart mit sinkender Temperatur zu. Günstig verhält sich beim Abstehen auch die chemische Löslichkeit durch polyvalente Ionen wie Arsenoxid, Antimonoxid aber auch zum Beispiel Eisenoxid.

30 Der Reinigungsprozeß durch Bubbling beruht auf den folgenden Grundlagen:

Sauerstoff, der in Form einer Bubblingblase in die Schmelze eingeleitet wird, besitzt einen Partialdruck von etwas mehr als ca. einem bar. Dieser Druck ergibt sich aus dem Atmosphärendruck und dem hydrostatischen Druck der Schmelze, der auf die Blase wirkt. Alle anderen Partialdrücke von anderen Gasen sind in der Blase zu Beginn gleich Null, da sich keine Fremdgase in der Blase befinden. Die Partialdrücke der in der Schmelze gelösten Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$ ) sind in jedem Falle größer als in der Blase.

Um dieses Druckgefälle auszugleichen tauschen sich der Sauerstoff in den Blasen mit den in der Schmelze befindlichen Gasen aus. Folglich tritt  $\text{O}_2$  aus der Blase in die Schmelze,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$  diffundieren aus der Schmelze in die Blase. Die Schmelze verarmt an Fremdgasen. Zudem werden kleine Blasen aus dem Einschmelzvorgang von den Bubblingblasen aufgesammelt oder sogar von der gasarmen Schmelze im Abstehbereich resorbiert.

Beim Bubbling-Prozeß wird die Schmelze somit geringfügig mit  $\text{O}_2$  angereichert, während sie gleichzeitig bezüglich aller anderen Gase signifikant verarmt.

Der Bubbling-Prozeß findet sowohl bei Schmelzwannen als auch bei Läutergefäßen Anwendung. Nur beispielsweise wird auf DE 199 35 686 A1 verwiesen. Stand der Technik ist das kontinuierliche Einleiten von Gasen durch Düsen mit einem Durchmesser der Düsenöffnung von 1 - 5 mm. Die sich ausbildenden Bubblingblasen haben einen Durchmesser von ca. 10 cm und sind aufgrund des schnellen Aufsteigens und der geringen Oberfläche relativ zum Gasvolumen ungeeignet zum effektiven Gasaustausch.

Je größer die gesamte Blasenoberfläche in der Schmelze ist, desto schneller beziehungsweise intensiver erfolgt die Gasdiffusion aus der einzelnen Sauerstoffblase. Die Fremdgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  können schneller aus der Schmelze in die Blase diffundieren. Besonders bei Einschmelzwannen spielt die Zeitdauer eine erhebliche Rolle. Bei gleicher Volumeneinheit des eingeleiteten Bubbling-Gases haben viele kleine Blasen eine wesentlich größere Oberfläche als eine große Blase. Die kleinen Blasen steigen langsamer an die Oberfläche der Schmelze, so daß eine relativ große Zeitspanne für den genannten Gasaustausch zur Verfügung steht. Es ist somit günstig, den Bubbling-Prozeß derart zu gestalten, daß kleine Blasen mit einem Durchmesser von idealerweise 1 - 10 mm aus der Düse austreten. Dies zu erreichen, ist nicht einfach. Eine Verringerung der Blasdüsenöffnung bringt keinen Erfolg. Die Blasen sollten nicht zu klein sein, weil sie sonst nicht mehr aufsteigen.

Es sind bereits Verfahren zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze bekannt, wobei der Gasstrom bei zeitlich gepulstem Durchsatz in die Schmelze eingeleitet wird. Siehe SU 975596 A, SU 391066 A, SU 566779 A, SU 1357029 A, SU 573453 A. Auch diese Verfahren haben nicht voll befriedigt. Der Läuterprozeß verläuft auch hierbei nicht optimal.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit welchen sich der Bubbling-Prozeß im Hinblick auf eine intensivere und schnellere Entfernung von Fremdgase aus Glasschmelzen erreichen läßt.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

Demgemäß werden Maßnahmen getroffen, um Bubbling-Gas bei diskontinuierlichem Durchsatz in die heiße Schmelze einzuleiten. Dabei bedeutet die Ausdrucksweise "diskontinuierlich", daß der Durchsatz völlig

abreißt. Es ist darauf zu achten, daß der Druckpuls mit einer sehr steilen zeitlichen Flanke abfällt. Nur dadurch kann erreicht werden, daß die Blasen frühzeitig abreißen, wenn sie noch klein in ihrem Volumen sind. Der nächste Druckpuls an der Düse darf erst folgen, wenn die Blase den Bereich der Düse verlassen hat. Zwischen zwei Druckpulsen muß also unbedingt eine drucklose Phase vorliegen, in der sich keine neue Blase an der Düse ausbilden kann.

Die Erfinder haben folgendes erkannt:

Bei dem erfindungsgemäßen Bubbling entsteht ein plötzlicher Druckanstieg, und darauf folgend ein scharfer Druckabfall. Dies hat einen kleinen Unterdruck des Gases auf seinem Wege zwischen der Pulsationseinrichtung - beispielsweise einem Zwei-Wege-Ventil - und der Austrittsdüse zur Folge. Der genannte Unterdruck bewirkt, daß die Gasblase, die gerade aus der Düsenöffnung in die Schmelze übertritt, kurzfristig wieder etwas zurückgesaugt wird. Auf diese Weise entsteht eine scharfe Abreißkante. Die Blase wird somit an der Düsenaustrittskante sauber abgetrennt. Beim erfindungsgemäßen gepulsten Bubbling werden die Blasen an der Düsenaustrittskante zu kleinen und kleinsten Blasen gestückelt. Aufgrund der Kleinheit haben die Blasen eine relativ große Oberfläche, bezogen auf das Blasenvolumen. Sie sind somit in ihrer Summe dazu geeignet, relativ große Mengen von Fremdgasen aufzunehmen. Dieses günstige Verhalten wird verstärkt durch die geringe Steiggeschwindigkeit kleiner Blasen in der Schmelze und damit durch deren hohe Verweilzeit.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnung näher erläutert. Darin ist im einzelnen folgendes dargestellt:

Figur 1 zeigt eine Anlage zum Erschmelzen, Läutern und Konditionieren von Glas in einer schematischen Darstellung.

Fig. 2a, zeigen einen erfindungsgemäßen Rührer, über den Gase  
Fig. 2b eingeleitet werden können.

Figur 3 zeigt ein Einleitrohr zum Einleiten  $O_2$  in eine Schmelze.

5

Figur. 4 zeigt ein Diagramm, das den Pulsationsverlauf  
veranschaulicht.

Die in Figur 1 gezeigte Anlage umfaßt eine Einschmelzwanne A, einen  
10 Bubblingbereich B, einen Abstehbereich C, und eine  
Homogenisiereinrichtung F.

In den Schmelztiegel A werden in üblicher Weise sogenanntes Gemenge  
oder Glasscherben oder beides eingetragen und erschmolzen. Die  
15 Schmelze wird sodann mittels einer Rinne 1 zum Bubblingbereich B  
überführt, und von dort über eine Rinne C zur Rührvorrichtung D. Der  
Bubblingbereich B dient dem Auswaschen von Fremdgasen durch Einleiten  
von  $O_2$ . Die Bubblingeinleitung umfaßt einen Rührer 4. Der Rührer umfaßt  
einen Rührerschaft 4.1. Am unteren Ende des Rührerschaftes befinden sich  
20 vier Flügel 4.2. Der Rührerschaft 4.1 ist als Leitung ausgeführt, dessen  
oberes Gewinde einen Anschluß zum Zuführen von  $O_2$  aufweist. Die Leitung  
der Verbindung setzt sich fort zu den Flügeln 4.2, und von dort zu jeweils  
einer Düse 4.3. Die Düsen 4.3 sind nach oben gerichtet, so daß auch das  
 $O_2$ -Gas in der Schmelze nach oben aufsteigt. Es ist auch möglich, die  
25 Düsen nach unten oder nach der Seite hin zu richten. Das Gas kann bei  
einer solchen Vorrichtung auch über Bodendüsen eingeleitet werden.

Der Rührer beziehungsweise die Bodendüsen bestehen aus Platin.

30 Zwischen dem Gasanschluß und den Platindüsen befindet sich ein hier  
nicht gezeigtes Zwei-Wege-Ventil mit einer zugehörigen Steuerung. Die

Steuerung sorgt für ein Öffnen und Schließen des Ventils. Die Öffnungszeit beträgt im vorliegenden Falle 40 ms. Die Zeitspanne zwischen zwei Druckpulsen beträgt zwischen 1 und 10 s. Die Zeit muß lang sein relativ zur Pulsdauer, und lang genug, damit die erste Blase aufsteigen kann. Ist dies nicht gewährleistet, so vereinigen sich die beiden Blasen zu einer großen Blase. Der Durchsatz des  $O_2$ -Gases läßt sich regeln, desgleichen die Taktzeit, somit die Frequenz, mit der das Ventil angesteuert wird.

Die Blasengröße hängt direkt vom Vordruck des Gases ab. Je höher der Druck, desto größer werden die Blasen. Dies ist logisch, da bei gleicher Öffnungszeit des Ventils bei höherem Druck eine größere Gasmenge durch das System fließt, als bei einem niedrigeren Druck.

Versuche haben erwiesen, daß durch ein intensives Bubbling eine wesentlich höhere Läuterqualität erzielt wird, als bei einem Bubbling auf konventionelle Weise.

Das in Figur 3 gezeigte Einleitrohr 5 dient wiederum dem Einleiten von  $O_2$ -Gas oder einem anderen geeigneten Läutergas. Das Einleitrohr 5 hat die Gestalt eines umgekehrten Spazierstocks. Der Anschluß zum Einleiten des Gases befindet sich wiederum oben, und der Auslaß unten. Das Einleitrohr ist zusammengesetzt aus einem gradlinigen Abschnitt 5.1, einem Krümmer 5.2 sowie einem Düsenkörper 5.3. Der Düsenkörper 5.3 weist eine Zentralbohrung mit einer lichten Weite von 0,1 mm auf. Das Gas tritt somit in Richtung nach oben aus.

Dem Einleitrohr 5 ist wiederum eine Pulsationseinrichtung zugeordnet, die hier nicht dargestellt ist. Diese sorgt für ein pulsierendes Abgeben des Gases aus dem Düsenkörper 5.3. Das Einleitrohr besteht wiederum aus Platin, insbesondere der Düsenkörper.



Einleitrohre der beschriebenen Art können sowohl dem Schmelztiegel A, als auch dem Läutertiegel B zugeordnet werden.

5      Figur 4 ist ein Diagramm, in dem der Durchsatz an O<sub>2</sub>-Gas über der Zeit dargestellt ist.

10      Wie man sieht, zeigt die Pulsation einen stark abgehackten Charakter. Die einzelnen Impulse haben einen plötzlich stark ansteigenden und ebenso plötzlich stark abfallenden Verlauf, so daß sich im wesentlichen schlanke Rechtecke ergeben.

Ganz allgemein braucht man steile Druckflanken, um ein Abreißen der Blasen sicherzustellen.

15      Besonders wichtig ist eine steile Pulsflanke am Ende eines jeden Pulses. Der Abfall vom Maximalwert auf Null sollte möglichst schlagartig erfolgen. Er sollte nicht länger als 200 ms, besser weniger als 100 ms sein. Noch kleinere Werte haben sich als besonders günstig erwiesen, beispielsweise 80, 50, 40, 30 ms oder weniger.

20      Auch die Pulsdauern spielen eine gewisse Rolle. Sie sollten klein sein, jedenfalls kleiner als 200 ms, noch besser kleiner als 100 ms. Werte von 20 bis 40 ms haben sich als optimal erwiesen.

25      Anders sieht es aus mit den Taktzeiten, das heißt mit den Zeitspannen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen. Diese sollten relativ groß sein. Sie sollten im Sekundenbereich liegen. Sie können beispielsweise eine Sekunde, zwei Sekunden, 10 Sekunden oder gar 20 Sekunden betragen. Der Grund liegt darin, daß nach Erzeugen von Blasen minimaler Größe eine  
30      gewisse Zeitspanne verstreichen soll, um den erzeugten Blasen Gelegenheit zu geben, aufzusteigen, bevor der nächste Blasenstoß folgt. Ist

die Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen nämlich zu klein, so kann dies dazu führen, daß die bei einem Puls erzeugten Blasen in die beim vorausgegangenen Puls erzeugten Blasen penetrieren und sich damit mit diesen zu größeren Blasen verbinden, was unerwünscht ist.

5

Empfehlenswert sind somit gemäß der Lehre der Erfindung - kurz zusammengefaßt -

- \* kurze Pulsdauern
- \* schlagartige Abfälle am Ende der Pulsdauer
- \* lange Taktzeiten zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen.

10

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze,  
gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
  - 5 1.1 der Gasstrom wird bei zeitlich gepulstem Durchsatz in die Schmelze  
eingeleitet;
  - 1.2 der Gasstrom zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen wird  
unterbrochen;
  - 1.3 die Dauer eines Pulses beträgt weniger als 1 s.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer  
eines Pulses weniger als 100 ms beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer  
eines Pulses weniger als 50 ms beträgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Druckabfall eines Pulses vom maximalen  
Wert auf Null innerhalb einer Zeitspanne von weniger als 100 ms  
erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Druckabfall eines Pulses vom maximalen  
Wert auf Null innerhalb einer Zeitspanne von weniger als 50 ms  
erfolgt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß der zeitliche Abstand zwischen zwei  
aufeinanderfolgenden Pulsen mindestens 1 s beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen mindestens 10 s beträgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
  - 8.1 die Schmelze wird durch Spülen mit O<sub>2</sub>-Gas von Fremdgasen befreit;
  - 8.2 den eingeleiteten Gasblasen wird durch aufgeprägte Druckprofile ein  
10 großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis gegeben, um die Bubblinggasmenge zu minimieren und die Fremdgas-Austreibung zu maximieren.

## Verfahren und Vorrichtung zum Eindüsen von Glas in eine Glasschmelze

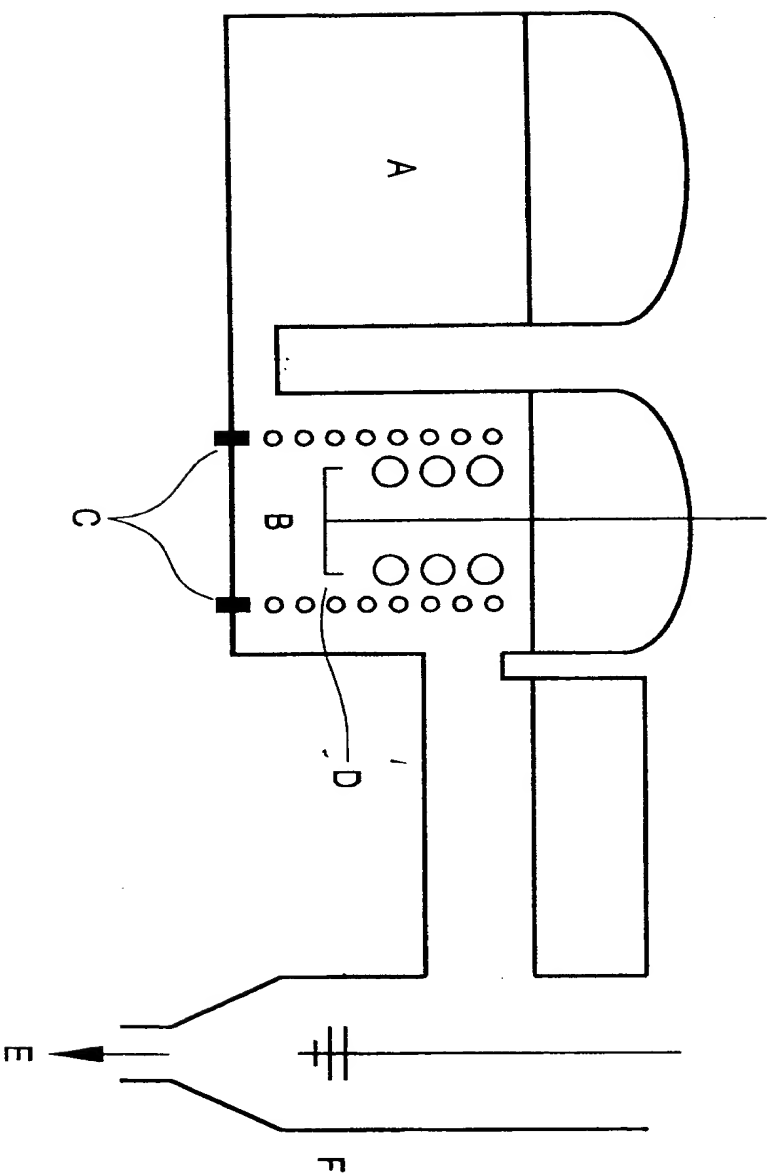
### Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren beziehungsweise eine Vorrichtung zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze.

Die Erfindung ist gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

- 10
- der Gasstrom wird bei zeitlich gepulstem Durchsatz in die Schmelze eingeleitet;
  - der Gasstrom zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen wird unterbrochen;
  - die Dauer eines Pulses beträgt weniger als 1 s.

Fig.1



- A Einschmelzen
- B Bubblingzone
- C Bodenbubblingdüsen
- D Einleitung von Bubblinggas über Rührer oder festes Rohr
- E zur Formgebung
- F Homogenisierung

Fig.2a

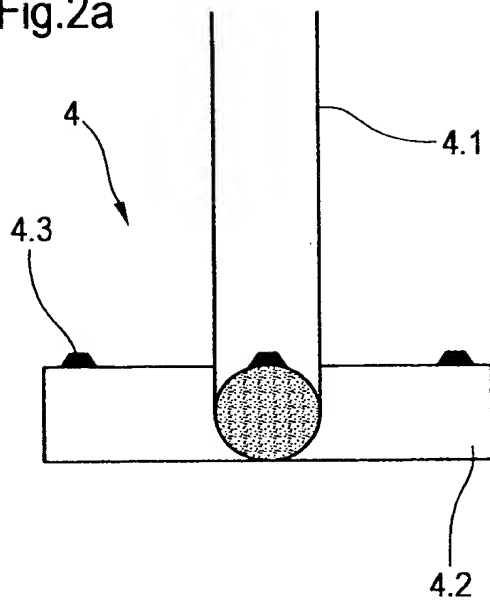


Fig.2b

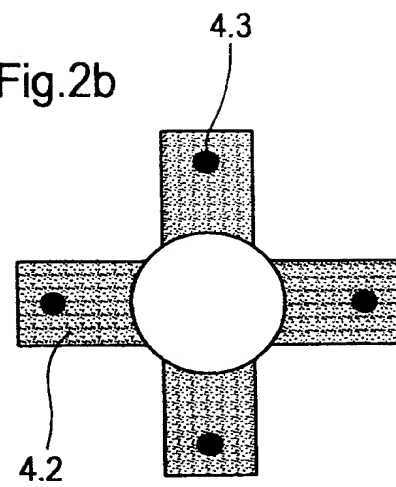


Fig.3

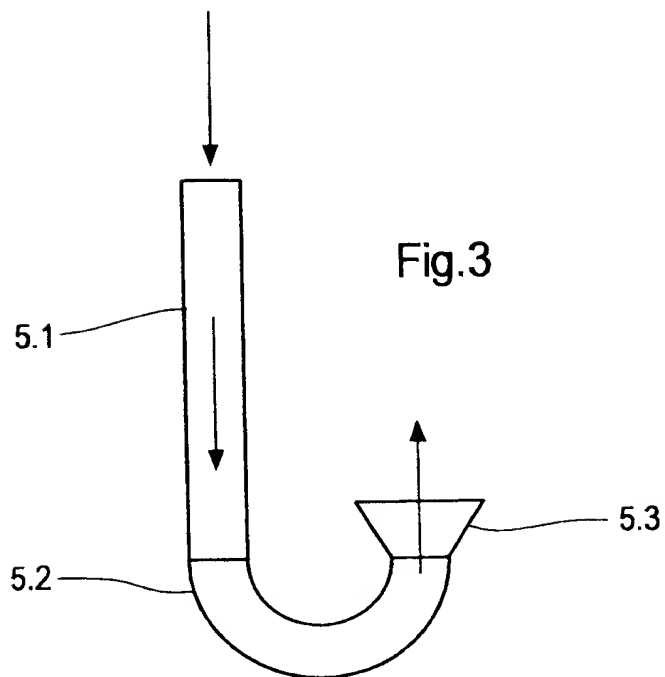


Fig.4

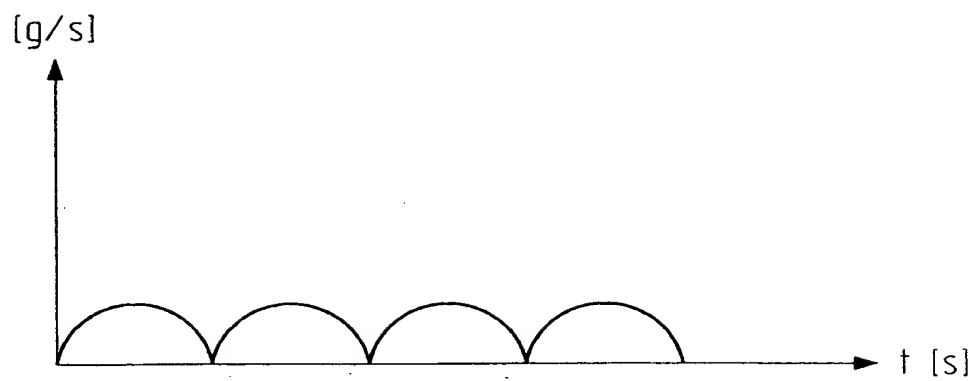


Fig.5

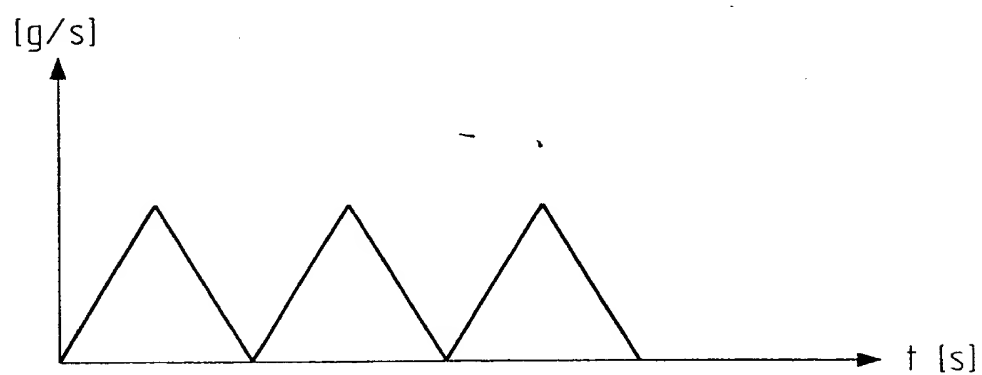


Fig.6

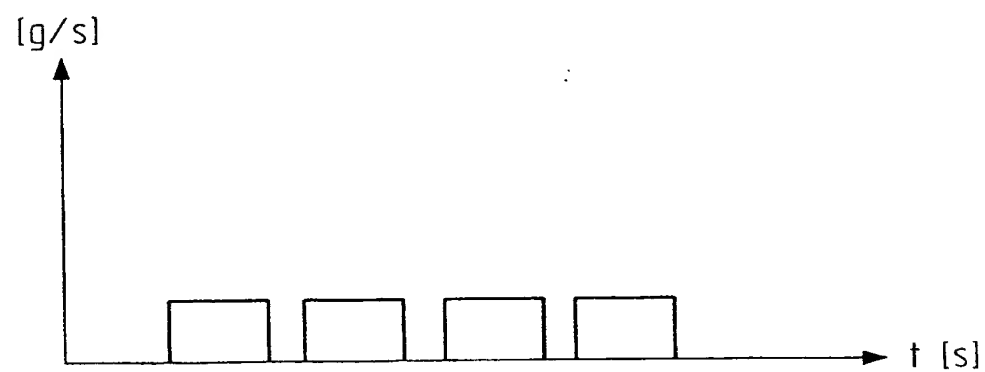


Fig.7

